



УКРАЇНА

(19) UA (11) 32786 (13) A

(51) 6 C02F1/62

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

(21) 98041912

(22) 15.04.1998

(24) 15.02.2001

(46) 15.02.2001, Бюл. №1,2001р

(72) Зубкова Юлія Миколаївна, Плевако Марина  
Зосімовна, Пономарьова Ірина Борисівна

(73) Донецький державний університет

(57) Спосіб очищення стічних вод від важких металів, що містить їх контактування із вуглецевим сорбентом, який відрізняється тим, що як вуглецевий сорбент використовують залишкове чи природне буре вугілля у масовому відношенні до іонів важких металів 1:0,06-0,075 при рН 5-7.

Винахід належить до галузі вилучення сполук талію з стічних вод виробництва, пов'язаних із добуванням цього металу, його сполук, і може використовуватися у хімічній, металургійній промисловості, у кольоровій металургії, при добуванні кольорових металів для очищення стічних вод цих підприємств від іонів талію.

Спосіб дозволяє не тільки очистити стічні води підприємств від цього металу, але й забезпечує його концентрування і подальшу утилізацію.

Відомий спосіб очищення стічних вод від сполук вольфраму за допомогою водних розчинів гуматів калію та амонію //1/. Але його недоліком є те, що він обмежується тільки сферою очищення від вольфраму і, крім того, вимагає застосування як реагента гуматів калію та амонію, які отримують як цільові продукти за технологією синтезу ростимулюючих препаратів.

Описано спосіб /2/ очищення промислових стічних вод від іонів важких металів, який включає обробку їх речовинами, отриманими з торфу, бурого вугілля, а саме - торф'яним, тваринним, буровугільним віском, сумісно з етанолом. Недоліком цього методу є застосування двох компонентів (віск, етанол) у еквівалентних масових співвідношеннях і та обставина, що для здійснення процесу очищення потрібно доволі складне апаратне оформлення (флотаційне обладнання).

Як прототип нами обраний спосіб /3/, суть якого полягає ось у чому. Очищення стічних вод від іонів важких металів здійснюють пропусканням їх через колонку, яка начинена активованим вугіллям марки БАВ (буре активоване вугілля). Перед контактуванням із вуглецевим адсорбентом у колонку додають мазутну фракцію нафти у масовому співвідношенні до іонів важких металів 0,3-3,0-1,0.

Недоліком цього способу є те, що він дозволяє очищувати стічні води тільки від іонів ртуті та

міді, не займаючи такий токсичний об'єкт, як солі талію і передбачає використання технічних продуктів - вугілля БАВ, мазути (запаси останнього на Україні недостатні і його завозять, головним чином, із країн СНД). Крім цього, мазута викликає вторинне забруднення стічних вод у межах 0,9-0,16 мг/л нафтопродуктів у очищеній воді при вмістові іонів важких металів у межах 0,09-4,9 мг/л. Тоді, як відомо, що припустимий вміст нафтопродуктів в очищених стічних водах складає 0,3 мг/л /4/, тобто для досягнення таких показників необхідне додаткове очищення чи розбавлення стічних вод чистою водою. Очищення здійснюють у динамічному режимі, фільтруючи стічні води через колонку, яка начинена БАВ /3/.

Таким чином, прототип має ряд недоліків:

- багатокомпонентність стічних вод, які очищуються, тобто необхідність у додатковому введенні мазути у кількості, еквівалентній вмістові важких металів;
- вторинне забруднення стічних вод мазутою, яке перевищує ГДК;
- очищення вимагає складної апаратури - колонок, де повинна підтримуватися певна (досить невелика) швидкість пропускання стічних вод.

В основу винаходу поставлена задача створення способу очищення стічних вод від іонів важких металів, який містить їх контактування із вуглецевим сорбентом, який відрізняється тим, що як вуглецевий сорбент використовують залишкове чи природне буре вугілля у масовому відношенні до іонів важких металів 1:0,05-0,075 при рН 5-7. Очищення стічних вод у даному випадкові суттєво спрощується, тому що виключається використання коштовних сорбентів (торф'яного, тваринного, буровугільного віску), мазути і складної апаратури. Запропонований метод дозволяє досягти 100,0%-вого очищення від іонів талію при одночасному досягненні

(13) A

(11) 32786

(19) UA

високої економічної ефективності процесу очищення.

Ця проблема розв'язується тим, що спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів містить їх контактування із вуглецевим сорбентом, яким є залишкове чи природне буре вугілля у масовому відношенні до іонів важких металів 1:0,05-0,075 при рН 5-7.

Залишкове буре вугілля (ЗБВ) отримують під час непаливної переробки землистого бурого вугілля (БВ) Олександрійського родовища України за технологією отримання ростстимулюючих речовин - гуматів амонію [5]. Буре вугілля здрибують до певної дисперсності, піддають 3-х ступеневій обробці водним розчином аміаку у заданому технологічному режимові.

При цьому вилучають гумінові препарати і як відходи отримують ЗБВ-I, ЗБВ-II, ЗБВ-III - після відповідних ступенів екстракції. Це залишкове вугілля було використане заявниками як реагент для осаджування сполук талію з стічних вод.

Сполуки талію було обрано як об'єкт дослідження тому, що практично відсутні надійні методи очищення стічних вод від його сполук і, окрім того, сполуки талію мають високу токсичність і, одночасово, гарну розчинність у воді. Практично всі солі талію добре розчиняються у воді [6]. ГДК сполук талію у воді - 0,0001 мг/л, клас токсичності I [7].

Ми розробили спосіб очищення стічних вод від сполук талію у статичному режимі при постійному контролі рН розчину. Спосіб є досить простим в апаратурному оформленні, не потребує суттєвих витрат для здійснення в промисловому масштабі і дає 100,0%-вий ефект очищення від токсичних сполук талію.

Приклад I.

У колбу місткістю 1,5 л вміщують 1,0 л розчину з рН 6,63, що містить 6516,70 мг/л нітрату талію (500 мг  $Ti^{+}$ /л) і додають 10,0 г ЗБВ-III. Розчин витримують у статичному режимі при кімнатній температурі (20-25°C), періодично струшуючи протягом години.

Під цей час здійснюється осаджування адсорбенту і освітлення рідини. Освітлений водний розчин декантують. Відбирають аліквотну пробу, об'єм якої становить 5 мл і гравіметричним методом визначають вміст  $Ti^{+}$  у розчині, осаджуючи його у вигляді іодиду талію по відомій методиці [7].

Вміст сполук талію в очищеному розчині складає 0,000 мг/л, тобто токсичних іонів немає.

За аналогічною методикою здійснені випробування сорбційної активності ЗБВ-I, ЗБВ-II, ЗБВ-III при різних концентраціях сполук талію у стічних водах.

Результати дослідів наведені у табл. I (ЗБВ-Ш, досл. №5).

Для порівняння було вивчено адсорбційне очищення водних розчинів від сполук талію на природному бурому вугіллі Олександрійського родовища і на модифікованому бурому вугіллі, переведеному в  $H^{+}$ -форму по відомій методиці [8]. Сорбцію здійснювали методом, який наведен у прикладі I.

Отримані дані наведені у табл. 2.

Аналіз даних табл. I та 2 дозволяє зробити такі висновки:

1. Залишкове буре вугілля після I, II, III ступенів екстракції ефективно поглинає іони талію при масовому співвідношенні адсорбент/адсорбтив-1=0,05-0,075 чи нітрат талію у кількості 0,6516-0,6775 г на 1г адсорбенту, при цьому ступінь очищення при співвідношенні 1:0,05 найвища і сягає 100,0% для всього бурого вугілля. При концентрації нітрату талію 0,9774 г/л (чи то на 0,3263 г нітрату талію чи на 0,025% більше), ступінь очищення для ЗБВ-III - 73,51%, ЗБВ-II - 83,98%, ЗБВ-I - 63,97%. Найбільш ефективно адсорбує іони талію вугілля після другого ступеня екстракції. Ступінь очищення найбільша при використанні як адсорбенту ЗБВ-II (порівняти дані табл. I для усіх п'яти дослідів із ЗБВ-I, ЗБВ-II, ЗБВ-III). Це пов'язано із тією обставиною, що найбільша сорбційна поверхня поглинання бурого вугілля виникає на цій стадії і найбільша кількість карбоксильних та окси-груп забезпечує окрім сорбційної найефективнішу хемосорбційну взаємодію.

2. Із даних, наведених у табл. 2, явно, що 100%-вий ефект очищення дає вихідне буре вугілля і буре вугілля у  $H^{+}$ -модифікації при вмісті талію 0,5 г/л, незалежно від дисперсності у межах 0,325-3,75 мм, (№№5,10 табл. 2). Далі здатність до сорбційного зв'язування різко падає (№№4,9 табл. 2) на 60% при концентрації талію 0,75 г/л. Із аналізу отриманих даних видно, що найраціональніше використовувати для очищення промислових стічних вод від сполук талію залишкове буре вугілля, хоч показано, що при низьких концентраціях такий самий ефект дає і модифіковане буре вугілля.

Таким чином, при збільшенні концентрації іона, що поглинається (іона талію), на 0,025% з 500 г/л до 750 мг/л ступінь очищення зменшується, але залишається задовільною у межах 70-85% - досл. 3,4 для ЗБВ-II, досл. 4,5 для ЗБВ-III (табл. I). Вважається, що очищення стічних вод задовільне, якщо ступінь очищення є у межах 75-100%.

Значення рН обрані у межах 5-7, оскільки при рН нижче 5 і рН вище 7, протікає реакція, протилежна хемосорбції і концентрація іонів талію у розчині збільшується.

Техніко-економічна ефективність способу очищення стічних вод від іонів важких металів, що надається у цій заявці, полягає у тому, що досягається вища ступінь очищення (на 0,4% вище, ніж у прототипа) при спрощенні процесу, який полягає у тому, що у ролі адсорбенту використовуються відходи - залишкове буре вугілля (у прототипі - БАВ - товарний продукт) без додавання мазути (у прототипі додають мазутні фракції нафти, що призводить до вторинного забруднення), що дозволяє запобігти вторинному забрудненню стічних вод нафтопродуктами.

Джерела інформації, які використовуються при складанні заявки.

1. Ас.1758023 (СССР), МКИ С 02 F 1/62. Способ извлечения вольфрама из сточных вод /Ступникова Т.В., Дегопа Н.Н., Зубкова Ю.Н. Оубл. БИ № 32, 30.08.92.

2. Ас. 1650599 (СССР), МКИ С 02 F 1/24.

Способ очистки гальваностокосов от металлов. Оpubл. БИ №19, 23.05.91.

3. А.с. 1291549 (СССР), МКИ С 02 F 1/62. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Оpubл. БИ №7, 23.02.87 С (прототип).

4. Санитарные правила и нормы. Охрана поверхностных вод от загрязнений. СанПиН №4630-88.

5. Патент РФ №2015951 от 30.07.94. Способ получения безбалластного гумата аммония

/Бутюгин А.В., Иванов А.С., Зубкова Ю.Н.

6. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. -М: Высшая школа, 1975. -535с.

7. Гиллебранд В.Ф, Лендель Г.Э, Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1966.

8. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. -М.: Высшая школа, 1973.

Таблиця 1  
Сорбційне очищення водних розчинів від іонів талію залишковим бурим вугіллям

№№ дос- ліду	Вміст важких металів у вихідному розчині		Співвідношення адсорбент/ ад- сорбтив, мас.	pH вихід- ного розчину	pH розчину після сорбції	Ступінь очищення, %
	Нітрату талію, г/л	Іонів талію, г/л				
ЗБВ-I						
1I	2,6066	2,00	1:0,20	6,24	5,38	42,56
2	1,9550	1,50	1:0,15	6,30	5,55	51,71
3	1,3039	1,00	1:0,10	6,41	5,84	57,37
4	0,8775	0,75	1:0,075	6,59	5,82	63,97
5	0,6512	0,50	1:0,05	6,63	5,90	100,0
ЗБВ-II						
1	2,6066	2,00	1:0,20	6,24	5,34	53,11
2	1,9550	1,50	1:0,15	6,30	5,56	62,49
3	1,3039	1,00	1:0,10	6,41	5,68	75,69
4	0,9775	0,75	1:0,075	6,59	5,70	83,38
5	0,6512	0,50	1:0,05	6,63	5,74	100,0
ЗБВ-III						
1	2,6066	2,00	1:0,20	6,24	5,72	46,39
2	1,9550	1,50	1:0,15	6,30	5,79	48,51
3	1,3039	1,00	1:0,10	6,41	5,82	63,48
4	0,9775	0,75	1:0,075	6,59	5,92	73,51
5	0,6512	0,50	1:0,05	6,63	5,97	100,0

6. Прототип:

стічна вода містить 0,0348 г/л важкого металу;  
адсорбент БАВ (10,0) і еквівалентна важкому металові кількість нафтопродукту (НПр) - 0,0348 г/л  
0,0348 1:0,348:0,348 99,6  
Вторинне забруднення нафтопродуктами 0,2 мг/л

Таблиця 2  
Сорбційне очищення водних розчинів від іонів талію бурим вугіллям Олександрійського родовища

№№ дос- ліду	Вміст у вихідному розчині		Співвідношення адсор- бент/адсорбтив, мас.	рН вихідного розчину	рН розчину після адсорбції	Ступінь очищення на вугіллі різної дисперсності, %		
	нітрату талію, г/л	іонів талію, г/л ;				3,75 мм	1,0 мм	0,325 мм
Природне буре вугілля								
1	2,6066	2,00	1:0,20	6,54	5,44	22,40	30,04	26,52
2	1,9550	1,50	1:0,15	6,58	5,52	27,96	34,56	31,16
3	1,3039	1,00	1:0,10	6,69	5,57	33,74	38,43	37,81
4	0,9775	0,75	1:0,075	6,63	5,60	36,78	39,17	41,76
5	0,6512	0,50	1:0,050	6,60	5,57	100,0	100,0	100,0
Буре вугілля у Н <sup>+</sup> -формі <sup>*</sup>								
6	2,6066	2,00	1:0,20	6,56	4,24	20,97	22,02	22,10
7	1,9550	1,50	1:0,15	6,58	4,29	21,03	22,92	22,97
8	1,3039	1,00	1:0,10	6,67	4,33	25,72	27,33	27,45
9	0,9775	0,75	1:0,075	6,61	4,32	32,22	31,07	34,50
10	0,6512	0,50	1:0,050	6,60	4,31	100,0	100,0	100,0

\*  
Природне буре вугілля переводили у Н<sup>+</sup> -форму по відомій методиці /8/.

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Бульв. Лесі Українки, 26, Київ, 01133, Україна  
(044) 254-42-30, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60x84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид.арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ  
Вул. Горького, 180, Київ, 03680 МСП, Україна  
(044) 268-25-22

---